

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **05226125 A**

(43) Date of publication of application: **03.09.93**

(51) Int. Cl

H01F 1/053
C21D 6/00
C23C 18/32
C25D 3/12
H01F 1/08

(21) Application number: **04061449**

(22) Date of filing: **14.02.92**

(71) Applicant: **KOBE STEEL LTD**

(72) Inventor: **NAKAYAMA TAKENORI
SATO FUMIHIRO
HANAKI ATSUSHI**

**(54) MANUFACTURE OF HIGHLY
CORROSION-RESISTANT RARE-EARTH MAGNET**

(57) Abstract:

PURPOSE: To prevent occlusion of hydrogen into a magnet and a plated layer and hydrogen fragility of a magnet and then maintain high corrosion resistance and high-level magnetic characteristics over a long period of time by heating a rare-earth magnet subjected to Ni or Ni alloy plating within vacuum.

CONSTITUTION: RE-B-Fe sintered rare-earth magnet or RE-TM-B hot machining rare-earth magnet (RE indicates one or more kinds of rare-earth elements and TM indicates one or more kinds of transition elements) which is subjected to Ni on Ni alloy plating is heated within vacuum at a temperature which is equal to or higher than 600°C and less than 800°C.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-226125

(43)公開日 平成5年(1993)9月3日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 01 F 1/053				
C 21 D 6/00	B	9269-4K		
C 23 C 18/32				
C 25 D 3/12				
	7371-5E		H 01 F 1/ 04	H
			審査請求 未請求 請求項の数1(全 6 頁)	最終頁に続く

(21)出願番号	特願平4-61449	(71)出願人	000001199 株式会社神戸製鋼所 兵庫県神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号
(22)出願日	平成4年(1992)2月14日	(72)発明者	中山 武典 神戸市西区範台2-26-2-901
		(72)発明者	佐藤 文博 神戸市西区美賀多台1-4-1
		(72)発明者	花木 敦司 神戸市東灘区北青木2-10-6
		(74)代理人	弁理士 植木 久一

(54)【発明の名称】高耐食性希土類磁石の製造方法

(57)【要約】

【構成】 NiまたはNi合金めっきを施したRE-B-Fe系焼結希土類磁石またはRE-TM-B系熱間加工希土類磁石 (REは希土類元素の1種以上、TMは遷移元素の1種以上を表わす) を、600°C以上800°C未満の温度において真空加熱する。

【効果】 NiまたはNi合金めっきを施した希土類磁石を真空加熱することにより、磁石及びめっき層への水素の吸収及び磁石の水素脆化を防止して、高耐食性及び高レベルの磁気特性を長期間にわたって維持し得るようになった。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 電解もしくは無電解NiまたはNi合金めっきを施したRE-B-Fe系焼結希土類磁石またはRE-TM-B系熱間加工希土類磁石（REは希土類元素の1種以上、TMは遷移元素の1種以上をそれぞれ表わす）を、600°C以上800°C未満の温度において真空加熱することを特徴とする高耐食性希土類磁石の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は耐食性に優れた希土類磁石を簡単な工程で生産性よく製造する方法に関し、詳細には電解もしくは無電解NiまたはNi合金めっきを施した希土類磁石を真空加熱することにより、耐食性を高めて優れた磁気特性を長期間維持できるようにした高耐食性希土類磁石の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】磁石合金は、大型コンピューターの周辺機器から一般家庭用の各種電気製品等の電気もしくは電子部品用材料として幅広く利用されているが、特に近年におけるコンピューターや電気製品の小型化、高性能化の要求に伴って、磁石合金に対する磁気特性や耐食性等の要求性能はますます高度のものになっている。

【0003】こうした中にあってRE-B-Fe系焼結希土類磁石及びRE-TM-B系熱間加工希土類磁石（REは希土類元素の1種以上、TMは遷移元素の1種以上をそれぞれ表わす：以下同じ）は磁気特性に優れたものであると期待されている。ところがこの希土類磁石は、非常に活性の高い希土類元素を含有するばかりでなく、REリッチ相とFeリッチ相が混在する合金であるため、両相間の電位差による局部電池の影響も加わって非常にさびやすい。従って実用化に当たっては防錆のための表面処理が不可欠となり、たとえばNiやZnなどの金属、或いはそれらの合金をめっきする方法；りん酸塩処理やクロメート処理等の化成処理を施す方法；浸漬法やスプレー法等によりエポキシ系樹脂やアクリル系樹脂等の樹脂コーティングを施す方法等が提案されている。これらの中でもとくに汎用されているのは、複雑な設備を要することなく比較的安価に実施することのできるNiめっきあるいはNi-P等のNi合金めっき法である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながらNi等の金属もしくは合金をめっきする方法では、必ずしも満足のいくめっき密着性および耐食性は得られない。その理由の1つは次の様に考えることができる。即ち、これらの希土類磁石は水素吸蔵性が高く、水素吸蔵によって脆化する性質があるので、NiまたはNi合金めっき法を採用すると、希土類磁石中にめっき時に発生する水素が吸蔵されてめっき界面で脆化割れを起こし、めっき剥離

を起こして耐食性を維持できなくなるものと考えられる。こうした問題を回避するため、蒸着めっき等の気相めっき法も提案されているが、この方法ではめっき層のピンホール欠陥が耐食性向上の大きな障害となる。

【0005】また浸漬法やスプレー法等によって樹脂コーティングを施す方法でも、十分な密着性と耐食性は得られ難く、しかも磁石表面に均一な樹脂コーティング被膜を形成することは困難であって、特に磁石のエッジ部は耐食性不足となり易く、この部分を起点として腐食が進行する。本発明は上記の様な状況に着目してなされたものであって、その目的は、水素吸蔵等の問題を生じることなく、優れた磁気特性を長期的に維持し得る様な高耐食性希土類磁石を提供しようとするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決することができた本発明の構成は、NiまたはNi合金めっきを施したRE-B-Fe系焼結希土類磁石またはRE-TM-B系熱間加工希土類磁石を600°C以上800°C未満の温度にて真空加熱するところに要旨を有するものである。

【0007】

【作用】本発明に係る高耐食性希土類磁石の製造方法は、NiまたはNi合金めっきを施したRE-B-Fe系焼結希土類磁石またはRE-TM-B系熱間加工希土類磁石を、600°C以上800°C未満の温度において真空加熱するものである。

【0008】即ち、めっき処理後に真空加熱を施すことにより、めっき工程で基材の磁石中に、またはめっき層中に吸蔵された水素を追い出し、例えば永年の使用の途中でめっき層中の水素が磁石中に拡散するのを防ぎ、磁石界面の水素脆化を防ぐものである。これによってNiまたはNi合金めっきによる耐食性を更に高めると共に、希土類磁石の高磁気特性を維持することができる。まず希土類磁石の表面に施されるNiまたはNi合金めっきとしては、後に真空加熱するので相当量の水素発生を伴う電解めっきであっても採用できるが、もちろん無電解めっきの採用を排除するものではない。

【0009】ここで採用される電解めっき法としては特に限定されるものではないが、例えば市販のワット浴もしくはその改良品である種々のNiめっき浴、あるいはNi-P、Ni-B等の合金めっき浴を用いて行うことができる。めっき浴のpHや電流密度等のめっき条件は、めっき効率や目標めっき厚さ等に応じて適宜選択すればよい。また無電解めっき法を採用する場合についても、通常の無電解めっき浴、あるいはNi-P、Ni-B、Ni-W-P等の無電解Ni合金めっき浴を使用すればよい。

【0010】該NiまたはNi合金めっき層の好ましい厚さは5μm～15μmであり、薄過ぎる場合はピンホール欠陥を完全に解消することができず、十分な耐食性

が得られ難くなる。また厚過ぎる場合には、耐食性はそれ以上改善されず不経済であるばかりでなく、めっき応力の増大によってめっき密着性が悪くなる恐れがでてくる。

【0011】上記の如く電解もしくは無電解NiまたはNi合金を施した希土類磁石に真空加熱を施すことによって、めっき工程で基材の磁石中またはめっき層中に吸蔵された水素を追い出すことができる。このため、例えば永年の使用の途中でめっき層の水素が磁石中に拡散することを抑制し、めっき界面での水素脆化やそれに伴うめっき割れやめっき剥離を防いで優れた耐食性を維持することができる。また磁石の磁気特性の劣化を抑制することができ、高磁気特性を維持することができる。

【0012】真空加熱方法としては、特に限定されるものではなく、一般に金属の焼純に使用される真空焼純炉における加熱でよい。またその真空排気能力は、上記NiまたはNi合金表面の酸化を抑制できる程度の能力があればよい。

【0013】真空加熱の温度は600°C以上800°C未満の範囲にする必要がある。600°C未満では磁石及びめっき層中の水素を十分に追い出しができず、また800°C以上では希土類磁石の溶体化が急速に進み、組織が変化するため磁気特性を劣化させてしまい適切ではない。加熱時間は、真空加熱の温度、真空度等の諸条件に伴い適宜決定すればよいが、好ましくは20分以上加熱することが水素の追い出しを十分にする上で望ましい。また、真空加熱処理後、上記めっきの表面に更にクロメート処理等の化成処理や有機コーティング処理等を施してさらに耐食性を高めることも勿論可能である。

【0014】次に本発明で使用されるRE-B-Fe系焼結希土類磁石及びRE-TM-B系熱間加工希土類磁石について説明する。まずRE-B-Fe系焼結希土類磁石は、希土類元素の少なくとも1種とB及びFeを必須元素として含むものであり、REで示される希土類元素としては、Pr, Nd, La, Ce, Tb, Dy, Ho, Er, Eu, Sm, Gd, Pm, Tm, Yb, Lu, Yなどを挙げることができ、これらは単独で使用してもよく或は必要により2種以上を併用することもできる。上記希土類元素の中でも特に好ましいのはPrとNdである。

【0015】これらRE-B-Fe系焼結希土類磁石中に占めるRE的好ましい含有量（以下、特記しない限り原子%を意味する）は8～30%であり、8%未満では十分な保磁力が得られにくく、30%を超えると残留磁束密度が不足気味となる。またB的好ましい含有率は2～28%であり、2%未満では十分な保磁力が得られ難く、一方28%を超えると残留磁束密度が不十分となる。Feは40～90%の範囲が好ましく、40%未満では残留磁束密度が不足気味となり、一方90%を超えると高レベルの保磁力が得られ難くなる。

【0016】尚上記RE-B-Fe系焼結希土類磁石においては、Feの一部をCoやNiで置換することもできる。しかしCoの置換量が多くなり過ぎると高保磁力が得られにくくなるので、Feに対する置換量は50%以下に抑えるべきであり、またNi置換量が多くなり過ぎると残留磁束密度が低下する傾向があるので、Feに対する置換量は8%以下とすべきである。更にこの磁石には、他の元素として以下に示す様な元素の1種以上をFeに置換して含有させることによって保磁力を更に高めることが可能である（但し、2種以上を併用する場合の許容含有量は、各添加元素のうち最大値を示すものの含有量を上限とする）。

【0017】Al: 9.5%以下、Ti: 4.5%以下、V: 9.5%以下、Cr: 8.5%以下、Mn: 8.0%以下、Bi: 5.0%以下、Nb: 9.5%以下、Ta: 9.5%以下、Mo: 9.5%以下、W: 9.5%以下、Sb: 2.5%以下、Ge: 7.0%以下、Sn: 3.5%以下、Zr: 5.5%以下、Ni: 9.0%以下、Si: 9.0%以下、Zn: 1.1%以下、Hf: 5.5%以下。

【0018】次にRE-TM-B系熱間加工希土類磁石は、Yを含む希土類元素（RE）の少なくとも1種と遷移元素（TM）およびBを必須元素として含むものであり、REとしては前記RE-B-Fe系焼結希土類磁石の構成元素として挙げたものが再び例示されるが、これらのうち最も高い磁気的性質はPrを用いたときに得られ易い。従って実質的にはPrのみ、もしくはREのうち50%以上がPrであるものが好ましい。またDyやTb等の重希土類元素を少量併用することは、保磁力の向上に有効である。

【0019】該RE-TM-B系熱間加工希土類磁石全量中に占めるRE的好ましい含有量は、8～25%、より好ましくは10～20%、更に好ましくは12～18%の範囲である。REとTMおよびBを基本成分とする磁石の主相はRE₂TM₁₄B（たとえばPr₂Fe₁₄B）であるが、REが不足すると上記の主相が形成されず、α鉄と同一構造の立方晶組織となるため良好な磁気的特性（特に保磁率）が得られ難く、他方、REが多過ぎると非磁性のREリッチ相が多くなって残留磁束密度が低下傾向を示す様になる。

【0020】次にBの含有量は、2～8%、より好ましくは4～6%が適当である。B量が不足する場合は、RE-Fe系の菱面体となるため満足な保磁力が得られ難く、逆に多過ぎるとたとえば非磁性のRE₂Fe₄B相が析出して残留磁束密度が低くなる。

【0021】TMは40～90%、より好ましくは65～90%が適当であり、TM量が不足すると残留磁束密度が低くなり、また多過ぎると保磁力が不十分となる。尚、TMのうち最も代表的なものはFeであるが、その一部をCoおよび/またはNiで代替することができ

る。Coは磁石のキュリー点を上げるのに有効であり、基本的には主相のFeサイトを置換してRE₂Co₁₄Bを形成するが、この化合物は結晶異方性磁界が小さく、Coの代替量が多くなるにつれて磁石全体としての保磁力が低下するので、Feの50%以下、より好ましくは20%以下に抑えるのがよい。またNiの代替量が多くなると残留磁束密度が低下する傾向があるので、Feの8%程度以下に抑えることが望まれる。

【0022】RE-TM-B系熱間加工希土類磁石の基本的構成元素は上記の通りであるが、必要により更に他の元素としてAg, Au, Al, Cu, Ga, Sn, Pt, Zn等の1種以上を含有させることにより保磁力を更に高めることができ、その効果は0.2%以上の添加で有効に發揮される。しかし多過ぎると非磁性の粒界相が増加して磁気特性の低下を招くので2%以下に抑えるべきである。

【0023】上記元素の中でも特にAg, Au, Al, Cu, Pt, Sn, Znは結晶組織を微細化し、後述するような異方性付与のための熱間加工に伴う表面劣化層の生成を抑制する作用があり、例えば3mm程度の薄肉形状のものであっても優れた磁気特性を持った磁石を与えるという効果を發揮する。

【0024】かくして得られるRE-TM-B系合金を、好ましくは800°C以上の温度で熱間加工して配向させると、異方性の永久磁石が得られる。尚、このRE-TM-B系熱間加工希土類磁石は、耐食性や磁気特性において前述のRE-B-Fe系焼結希土類磁石よりも優れた効果を有しているので特に好ましい。

【0025】本発明では、上記のようなNiまたはNi合金めっきを施したRE-B-Fe系焼結希土類磁石またはRE-TM-B系熱間加工希土類磁石を、600°C以上800°C未満の温度において真空加熱することにより、高耐食性の永久磁石を簡単な工程で得ができる。以下実施例により本発明を更に詳説するが、下記実施例は本発明を制限するものではなく、前・後記の趣旨の範囲内で変更実施することは全て本発明の技術的範囲

に包含される。

【0026】

【実施例】

実施例1

純度99.9%の鉄粉、純度99.9%のフェロボロン合金および純度99.7%以上のNdを原料とし、これらを配合して高周波溶解した後水冷銅鋳型を用いて鋳造し、組成がNd₁₄B₇Fe₇₉の鋳塊を得た。この鋳塊をスタンプミルで粗粉碎した後ボールミルで微粉碎し、粒径が2.8~8μmの微粉末を得た。この微粉末を金型に装入して、10KOeの磁界中で配向させると共に1.5t/cm²の圧力で成形した。

【0027】この成形体を、Ar雰囲気中1000°Cで1時間焼結した後放冷し、その後Ar雰囲気中600°Cで2時間時効処理することにより希土類磁石を得た。得られた磁石より20mm×30mm×3mmサイズの試験片を切り出し、表面研磨(No.150)及びアセトン脱脂後、表1に示すNiめっき及び真空加熱を実施した。また電解めっきは従来法に準拠し、ワット浴を用いて電流密度8A/dm²でNiめっきを行なった(めっき厚さ:13μm)。無電解めっきは市販の無電解Ni-Pめっき浴(奥野製薬製「トップニコロン」)を用いて行った(めっき厚さ:12.5μm)。

【0028】上記めっき処理の後夫々着磁処理を行ない、下記の初期磁気特性を有する供試材を得た。

残留磁束密度(B_r)=12.5KG

保磁力(iHc)=12.0KOe

エネルギー積(BH)_{max}=35.0MGoe

得られた各供試材について下記の方法で耐食性試験を行なった。

(耐食性試験)供試材を125°C×85%RHの恒温恒湿雰囲気に50時間放置した後、外観(目視観察)、および磁気特性を調べた。結果を表1に一括して示す。

【0029】

【表1】

		NiまたはNi合金めっき処理	真空加熱条件	耐食性試験後の外観観察	耐食性試験後の磁気特性		
実施例	1 電解Niめっき				Br (KG)	iHc (KOe)	(BH)max (MGoe)
	600°C × 0.4h	○	12.5	12.0	35.0		
	650°C × 1h	○	12.5	12.0	35.0		
	720°C × 0.35h	○	12.5	12.0	35.0		
	780°C × 0.35h	○	12.5	12.0	35.0		
	5 無電解Ni合金めっき	620°C × 0.8h	○	12.5	12.0	35.0	
比較例	1 電解Niめっき	580°C × 1h	○	12.0	11.8	29.0	
	2 無電解Ni合金めっき	550°C × 2h	○	12.2	12.0	31.0	
	3 電解Niめっき	810°C × 0.4h	○	12.2	11.9	31.0	

外観評価基準

○: 変化無し、×: 赤錆発生

【0030】表1からも明らかであるように、本発明の規定要件を満たす実施例1～5では耐食性試験後の外観変化及び磁気特性の低下は全く見られないのに対し、比較例1～3では外観変化こそ見られないものの、磁気特性が著しく低下している。

【0031】実施例2

純度99.9%の電解鉄と純度99.9%のフェロボロンおよび純度99%以上のPrを原料とし、これらを配合した後高周波溶解し、更に水冷銅鋸型を用いて表2に示す組成の鋸塊を得た。この鋸塊を切断して鉄製カプセルに封入し、950°Cにて全圧下率76%の熱間圧延を*

*行なった後、1000°C × 6時間および480°C × 2時間の条件で熱処理することにより、表2に示す磁気特性の希土類磁石を得た。この磁石より20mm × 30mm × 3mmの試験片を切り出し、表面研磨(No. 150)およびアセトン脱脂の後、実施例1と同様にして表3に示す様にNiまたはNi合金めっき及び真空加熱を施し、以下実施例1と同様にして着磁処理および耐食性試験を行なった。結果を表3に示す。

【0032】

【表2】

試料No.	組成 (原子%)	磁気特性		
		Br (KG)	iHc (KOe)	(BH)max (MGoe)
A	Pr9%-Nd6%-Fe79%-B5%-Ag1%	13.2	16	41
B	Pr15%-Fe73%-Co5%-B5%-Au2%	12.7	16	38
C	Pr8%-Nd7%-Fe78%-B5%-Pt2%	12.7	19	37
D	Pr8%-Nd7%-Fe79.5%-B5%-Sn0.5%	13.4	16	43

【0033】

【表3】

() 内は 磁石の No.	NiまたはNi合金 めっき處理	真空加熱条件	耐食性試験後の外 観状態	耐食性試験後の磁気特性		
				Br (KG)	iHc (KOe)	(BH) _{max} (MGoe)
実施例 1 (A)	電解Niめっき	600°C × 0.4h	○	12.5	12.0	35.0
実施例 2 (A)	無電解Ni合金めっき	720°C × 0.35h	○	12.5	12.0	35.0
実施例 3 (B)	電解Niめっき	780°C × 0.4h	○	12.5	12.0	35.0
実施例 4 (C)	無電解Ni合金めっき	615°C × 0.5h	○	12.5	12.0	35.0
実施例 5 (D)	電解Niめっき	790°C × 0.35h	○	12.5	12.0	35.0
実施例 6 (D)	無電解Ni合金めっき	650°C × 1.5h	○	12.5	12.0	35.0
比較例 1	電解Niめっき	580°C × 1h	○	12.0	11.8	29.0
比較例 2	無電解Ni合金めっき	550°C × 2h	○	12.2	12.0	31.0
比較例 3	電解Niめっき	810°C × 0.4h	○	12.2	11.9	31.0

外観評価基準 ○: 変化なし、×: 赤錆発生

【0034】表3から明らかなように、本発明の規定要件を満たす実施例1～6では耐食性試験後の外観劣化および磁気特性の低下は全く認められないのに対し、真空加熱条件が本発明の規定要件を満たさない比較例1～3では、磁気特性の低下が著しい。

【0035】

* 【発明の効果】本発明は以上のように構成されており、NiまたはNi合金めっきを施した希土類磁石を600°C以上800°C未満の温度にて真空加熱することによって耐食性を著しく高めることができ、優れた磁気特性を長時間維持する高耐食性の希土類磁石を提供し得ることになった。

* 40 になった。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.5

H 01 F 1/08

識別記号 庁内整理番号

B 7371-5E

F I

技術表示箇所